

Application: DE 1917341 A 19690403 DE 1917341 A 19690403 (Local application)

Original IPC: C11B-1/02

Current IPC: C11B-1/02

Claim: Verfahren zur Gewinnung von Baumwollsaaatoel durch Entschaelen, Zerkleinern, Erhitzen, Auspressen und/oder Extraktion der Kerne und Rueckstaende, dadurch gekennzeichnet, dass man die entschaelten Kerne mit einem Wassergehalt von 5 bis 10 % A) entweder a) zerkleinert, b) unter Aufrechterhalten eines Wassergehalts von 6 bis 9 % bei 60 bis 90 Grad C erhitzt, c) das Oel auspresst und d) die Pressrueckstaende mit Benzin oder Hexan extrahiert, A') oder a') die Kerne befeuchtet, b') bei hoechstens 35 Grad C bis zum Aufquellen der Gossypoldruesen erwaermt, dann c') zerkleinert und d') die ohne Pressen strukturierten und angetrockneten Kerne mit Benzin oder Hexan extrahiert, B) hierauf das Rohoel und die Extrakte mit 0,4 bis 0,6 % (berechnet auf Gossypolgehalt) einer aromatischen Aminosaeure bei 60 bis 90 Grad C bis zum Unloeslichwerden von mindestens 80 % des vorliegenden Gossypols behandelt, C) aus den abgetrennten Gossypolniederschlaegen die Oelreste mit Benzin oder Hexan extrahiert und \* D) aus den entoelten Niederschlaegen das Extraktionsmittel entfernt. |DE 1917341 B (Update 197313 E)

Publication Date: 00000000

\*\*Verfahren zur Gewinnung von Baumwollsaaatoel\*\*

Assignee: Wsosojsnyj nautschno-i ssledowatelskij institut schirow, Leningrad, SU

Inventor: Baschkuzkaja, Irina A. Belowa, Alla B., Leningrad Borschtschew, Semen T. Blasow, Walentin I., Kokand Gowor, Wasilij M. Grinwald, Boris I., Taschkent Schabib, Jurij A., Kokand Konewa, Janina A. Popowa, Walentina N., Taschkent R schechin, Wladimir P., Leningrad Rubnikowitsch, Witalij B. Rosenschtejn, Grigorij W., Kokand Sergejew, Alexandr G. Sterlin, Basja J., Leningrad Trosko, Usjaslaw I. Scharipowa, Rawija D., Taschkent Gawrilenko, Iwan W., Leningrad Kiporenko, Semen F., Moskau Neschtschadim, Anatolij G., Leningrad, SU

Agent: Zellentin, L., Dipl.-Chem.; Luyken, R., Dipl.-Phys., Patentanwaelte, 6700 Ludwigshafen und 8000 Muenchen

Language: DE

Application: DE 1917341 A 19690403 (Local application)

#### Japan

Publication Number: JP 1975024966 B (Update 197537 E)

Publication Date: 19750820

Language: JA

#### United States

Publication Number: US 3654325 A (Update 197217 E)

Publication Date: 00000000

Language: EN

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 316562

51

Int. Cl.:

C 11 b

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 23 a, 1

10  
11

# Offenlegungsschrift 1917 341

21  
22  
23

Aktenzeichen: P 19 17 341.2

Anmeldetag: 3. April 1969

Offenlegungstag: 22. Oktober 1970

Ausstellungsriorität: —

30  
32  
33  
31

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

53  
55  
56  
57  
70  
71  
72

Bezeichnung: Verfahren zur Gewinnung von Baumwollsaatöl

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Vsesojuznyj naucno-issledovatelskij institut zirov, Leningrad  
(Sowjetunion)

Vertreter: Zellentin, Dipl.-Chem. Leo; Luyken, Dipl.-Phys. Richard;  
Patentanwälte, 8000 München

Als Erfinder benannt: Baskutskaja, Irina A.; Belova, Alla B.; Rzecchin, Vladimir P.;  
Sergejev, Aleksandr G.; Sterlin, Basja J.; Gavrilenko, Ivan V.;  
Nescadim, Anatolij G.; Leningrad; Borscev, Semen T.;  
Blasov, Valentin I.; Zabin, Jurij A.; Rubnikovic, Vitalij B.;  
Rozenstein, Grigorij V.; Kokand; Govor, Vasilij M.; Grinvald, Boris I.;  
Koneva, Janina A.; Popova, Valentina N.; Trosko, Usjasiav I.;  
Saripova, Ravija D.; Taschkent; Kiporenko, Semen F., Moskau  
(Sowjetunion)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

Patentanwälte  
ZELLENTIN u. LUYKEN  
8000 München 22  
Zweibrückenstr. 6

Vsesojuznyj nauchno-issledovatel'skij  
institut zirov, Leningrad / UdSSR

1917341

3. April 1969  
P 21 350

### Verfahren zur Gewinnung von Baumwollsaatöl

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Öl aus Baumwollsamen, insbesondere aus "gesundem" Samen der ersten und zweiten Sorte.

Bekannt sind Verfahren zur Gewinnung von Baumwollsaatöl nach dem Schema "Vorpressen - Extraktion" oder "Direktextraktion" unter intensiver Wasser- und Wärmebehandlung zu Beginn (nach dem ersten Schema) oder am Ende des Prozesses (nach dem zweiten Schema) zwecks Inaktivierung des toxischen Baumwollsamenpigmentes Gossypol durch "Bindung" an den Eiweißanteil des Samens.

Diese Verfahren führen zu einer gewissen Verbesserung der Ölqualität und der Soapstock-Lipoide, gleichzeitig aber auch zu einer Reihe unerwünschter chemischer Umwandlungen, die Verluste an einigen im Baumwollsamen enthaltenen überaus wertvollen Stoffen zur Folge haben. Durch intensive Einwirkungen von Wasser und Wärme kommt es nämlich zu einer nicht umkehrbaren Bindung der Aminosäuren an das Gossypol und die Zucker, wobei 10 bis 30% Methionin und 10 bis 25% Lysin verlorengehen; dies wirkt sich auf den Futterwert des Baumwollsaat-Extraktionsschrotes negativ aus und vergrößert in der UdSSR die jährlichen Verluste an Lysin auf 18 bis 40000 to und an Methionin auf 6 bis 19000 to.

009843/1620

Das durch diese Prozesse erhaltene Schrot bedarf zur Inaktivierung in diesem der toxischen Wirkung von Gossypol einer weiteren speziellen Behandlung, z.B. durch aliphatische oder aromatische Amine oder durch das Azeton-Hexan-Wasser Gemisch.

Das nach den genannten Verfahren erhaltene Öl bedarf zu seiner vollständigen Reinigung nicht nur der alkalischen sondern auch der Adsorptions-Raffination, was zu zusätzlichen Verlusten und zur Fettoxydation führt.

Außerdem gestatten diese Verfahren, lediglich eine begrenzte Menge der Erzeugnisse herzustellen, und machen es nicht möglich, einige überaus nützliche Stoffe des Baumwollsa- mes zweckmäßig zu verwerten.

Es ist zum Beispiel nach diesen Verfahren nicht möglich, Gossypol nicht enthaltende Baumwoll-Phosphatide zu erhalten sowie das Gossypol zu isolieren, das als Antioxydationsmittel, Polymerisationsabstoppmittel sowie für verschiedene weitere Ziele verwendet wird.

Die Verluste an Gossypol betragen bei der Arbeit nach dem bestehenden Verfahren 120-160 Tausend Tonnen.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Beseitigung der obengenannten Nachteile.

Der Erfindung wurde die Aufgabe zugrundegelegt, ein Verfahren zur Herstellung von Öl zu entwickeln, das es möglich macht, die essentiellen Aminosäuren im Schrot zu bewahren, die Ausbeute zu steigern und die Qualität des Speise-Baumwollsamenöls zu verbessern sowie eine Reihe neuer wertvoller

Putter- und technischer Produkte (insbesondere Gossypol und entgossypolierte Phosphatide), die gegenwärtig im Prozeß verlorengehen, unter Verwendung moderner Hauptausrüstungen (Vorpressen, Schnecken- und andere Extraktionsapparate) herzustellen.

Die gestellte Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man im Verfahren zur Herstellung von Öl aus den Baumwollsamen durch Konditionierung der Samen, deren Entschalen, Zerkleinerung des Kernes, dessen Erhitzung unter darauffolgender Herstellung von Öl, dessen Lösungen in Benzin oder Hexan und Schrot erfundungsgemäß zum Überführen von 60-80% Gossypol in Öl und dessen Lösungen in Benzin oder Hexan sowie zur Herstellung von Schrot mit einem Gehalt an gebundenem Gossypol von 0,2 bis 0,4% und am freien von höchstens 0,01% den zerkleinerten Kern auf eine Temperatur, die  $90^{\circ}\text{C}$  nicht übersteigt, erhitzt, wobei der Wassergehalt 6-9% beträgt.

In dem genannten Verfahren kann man den zerkleinerten Kern vor dem Erhitzen auf eine Temperatur, die  $90^{\circ}\text{C}$  nicht übersteigt, befeuchten, bei einer Temperatur, die nicht  $95^{\circ}\text{C}$  übersteigt, bis zu einem Zustand halten, bei dem die Gossypoldrüsen quellen, und ohne Auszupressen von Öl strukturieren.

Darüber hinaus ist es bei dem genannten Verfahren zweckmäßig das erhaltene Öl mit einem Gehalt an Gossypol bis zu 2% und dessen Lösungen in Benzin oder Hexan mit einer aromatischen Aminosäure, z.B. Anthranilsäure, bei einer Tempera-

tur von höchstens 90°C, bei einem Säuregehalt von 0,4 bis 0,6% je Prozent des im Öl enthaltenen Gossypol und einem Stehenlassen unter den erwähnten Bedingungen während der Zeitspanne, die zum Überführen von mindestens 80% Gossypol in einen Zustand notwendig ist, bei dem Gossypol im Öl unlöslich ist, zu behandeln.

Das in den unlöslichen Zustand übergeführte Gossypol wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls von dem Öl und von dessen Lösungen in Benzin und Hexan in Form eines Niederschlages abgetrennt, der erhaltene Niederschlag mit Benzin oder Hexan zum Extrahieren und Zurückleiten des restlichen Öls in den Produktionszyklus behandelt, wonach man aus dem entfetteten Niederschlag das Lösungsmittel entfernt.

Das Verfahren zur Herstellung von Öl aus den Baumwollsamen besteht in folgendem.

Der Kern gesunder Baumwollsamen mit einem Wassergehalt von 5 bis 10% wird zerkleinert, dann bei einer Temperatur von 60 bis 90°C unter darauffolgendem Pressen und Extrahieren mit Benzin oder Hexan für die Herstellung von Öl, das bis zu 2% Gossypol enthält, dessen Benzin- oder Hexanlösungen sowie Schrot mit einem Gehalt an gebundenem Gossypol von 0,2 bis 0,4% und einem Gehalt an freiem Gossypol von höchstens 0,01% erwärmt.

Das Schrot sowie Benzin- oder Hexanlösungen von Öl können auch durch direkte Extrahieren des zerkleinerten

Kernes erhalten werden. Zu diesem Zweck vor dem Erwärmen befeuchtet man den Kern und hält bei einer Temperatur von höchstens 35°C bis zu einem Zustand, bei dem die Gossypoldrüsen quellen. Dann wird der befeuchtete und zerkleinerte Kern ohne Auszupressen unter dessen darauffolgendem Extrahieren mit Benzin oder Hexan strukturiert. Durch eine solche Behandlung führt man die Kerne in das erhaltene Öl und in die erhaltenen Benzin- oder Hexanlösungen desselben von 60 bis 80% Gossypol, bezogen auf seinen Anfangsgehalt in den Samen, über und sinkt die Verluste an essentiellen Aminosäuren, z.B. Lysin um 10-25% und Methionin um 10-30% infolge bedeutender Abschwächung unter diesen Bedingungen der Prozesse der Umsetzung der Aminosäuren mit dem Gossypol und den Zuckern. Dann behandelt man das aus den Samen gewonnene Öl mit einem Gehalt an Gossypol bis zu 2% und die gewonnenen Benzin- oder Hexanlösungen von Öl mit einer aromatischen Aminosäure, z.B. Anthranilsäure, bei einer Temperatur von 60 bis 90°C. Die Säure nimmt in einer Menge von 0,4 bis 0,6% je Prozent des im Öl enthaltenen Gossypols, bezogen auf die 100%ige Säure und hält unter diesen Bedingungen während der Zeitspanne, die zum Überführen von mindestens 80% Gossypol von seinem Anfangsgehalt im Öl in einen Zustand, bei dem es in Öl unlöslich ist. Das in den unlöslichen Zustand übergeführte Gossypol wird vom Öl und von dessen Lösungen in Form eines Niederschlages, des Gossypolanthranilats, abgetrennt. Durch die Extraktion von Gossypol unter diesen Bedingungen sinkt die Farbigkeit (auf die

Hälften bis auf einen Drittels), Säurezahl und der Gehalt des Öls an Phosphatiden.

Die Anthranilsäure und das sich bildende Gossypolanthranilat besitzen saure Eigenschaften. Sie vermögen mit Alkalien unter Bildung von Salzen umzusetzen, die im Öl unlöslich, jedoch gut wasserlöslich sind. Infolgedessen werden die Spuren von Gossypolanthranilat und die freie Anthranilsäure, die nach der Entfernung des Niederschlages von Anthranilat im Öl zurückgeblieben sind, aus dem letzteren bei der weiteren alkalischen Raffination von Öl vollständig entfernt, die nach einem der bekannten Verfahren durchgeführt wird.

Die genannte alkalische Raffination wird gegenüber der Raffination von nach den bekannten Verfahren hergesetztem Öl wesentlich erleichtert. Durch eine solche Behandlung steigt die Ausbeute an raffiniertem Öl, sinkt dessen Farbigkeit (diese übersteigt nicht 5 Rot nach der Methodik Amer. Oil Chemist's Soc.), verbessert sich die Qualität der Saopstock-Lipide (sie enthalten kein freies Gossypol), was in der Verminderung deren Farbigkeit und der Verringerung deren Gehaltes an Nichtfettstoffen zum Ausdruck kommt.

Der Wert des Speiseöls, das nach der Behandlung mit der Anthranilsäure raffiniert wird, ist höher als der Wert von Baumwollsaatöl nach dessen konventioneller alkalischer Raffination.

Nach dem Pressen des Kernes bei den obenbeschriebenen Bedingungen gewinnt man Ölkuchen; dieser Ölkuchen wird zum

009843/1620

- 7 -

Gries zerkleinert oder aus diesem beständige Flocken bereitet. Dann extrahiert man das Öl mit Hilfe von Benzin oder eines anderen Lösungsmittels, z.B. des Hexans, nach einem der bekannten Verfahren, indem man Schrot mit einem Gehalt an gebundenen Gossypol von 0,2 bis 0,4% und einem Gehalt an freiem Gossypol von höchstens 0,01% erhält.

Die bei obenbeschriebenen Bedingungen erhaltenen Lösungen von Öl in Benzin oder Hexan werden die Anthranilsäure behandelt, indem man aus diesen von 80 bis 95% Gossypol von dessen Ausgangsgehalt in den genannten Lösungen extrahiert. Dabei hält man die Temperatur auf 60 bis 90°C unter einer Haltedauer, die zum Überführen der genannten Menge von Gossypol in den unlöslichen Zustand notwendig ist. Die Säure nimmt man in einer Menge von 0,4 bis 0,6% je Prozent des in den Lösungen enthaltenen Gossypols, bezogen auf die 100%ige Säure.

Aus den Lösungen von Öl in Benzin oder Hexan trennt man nach der Isolierung von Gossypol aus diesen durch die Behandlung dieser Öllösungen mit Wasser die entgossypolierten Phosphatide unter anschließendem Entfernen der zum Niederschlag ausgefallenen Phosphatide nach einem der bekannten Verfahren.

Solche Lösungen von Öl in Benzin oder Hexan unterzieht man einer alkalischen Raffination nach einem der bekannten Verfahren und destilliert dann das Lösungsmittel ab.

009843/1620

BAD ORIGINAL

Die alkalische Raffination der Öllösungen ist auch ohne deren Vorbehandlung mit Anthranilsäure und Wasser möglich.

Im Ergebnis steigt nach der alkalischen Raffination der Öllösungen, die nach obenbeschriebenem Verfahren gewonnen wurden, die Ausbeute an Öl und sinkt dessen Farbigkeit gegenüber den Kennzahlen bei der Ölraffination nach den bekannten Verfahren.

Die bei der Behandlung der Lösungen von Öl entgossenphosphatiden Phosphatide sowie Soapstock-Lipide, die sowohl bei der alkalischen Raffination von Öl als auch bei der Raffination dessen Lösungen erhalten werden, führt man ins Schrot in einer Menge von 1 bis 10%. Das mit Lipiden angereicherte Schrot wird nach einem der bekannten Verfahren granuliert (oder in nicht granuliertem Zustand hergestellt). Dadurch steigt der Futterwert des Schrots, verbessern sich die Bedingungen dessen Granulierung, sinkt der Energieaufwand bei der Granulierung und Verluste an Schrot bei dessen Transport sowie verbessert sich die Verwertung des granulierten Schrots in den landwirtschaftlichen Betrieben infolge besserer Quellbarkeit und optimaler Festigkeit der Granula.

Der Niederschlag von Gossypolanthranilat, der sowohl bei der Behandlung von Öl als auch bei der Behandlung dessen Lösungen erhalten wird, trennt man von den letzteren auf Filtereinrichtungen nach den bekannten Verfahren. Dabei nimmt der Niederschlag einen geringen Teil von Öl und Phosphatiden auf, die durch Entfetten von Gossypolanthranilat durch ein Lösungsmittel (z.B. durch Benzin oder Hexan)

009843/1620

-9-

in den Produktionszyklus zurückgeleitet werden.

Nach der Entfettung stellt das Gossypolanthranilat einen orangefarbenen pulverförmigen Stoff ohne Geschmack und Geruch dar und ist durch einen Gehalt an mit der Anthranilsäure gebundenem Gossypol von 45-55% und an gebundenem Phosphor von 1,0 bis 1,5% gekennzeichnet. Ein solches Produkt kann in der chemischen Industrie unmittelbar als Antioxydationsmittel verschiedener Materialien sowie zur Trennung aus diesem des technischen Gossypols (mit einer Ausbeute von 35-50% zum Gewicht des Anthranilats) und der Anthranilsäure (mit einer Ausbeute von etwa 10-15% zum Gewicht des Anthranilats) zwecks Zurückleitung der letzteren in den Produktionszyklus verwendet werden.

Die nachstehend angeführten Parameter des Prozesses stellen Beispiele für die beste Durchführung unserer Erfindung dar, die nicht die einzigen möglichen sind. Verschiedene Varianten der Apparatur, die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet wird, erfordern eine Veränderung der technologischen Parameter in dem bei der Beschreibung des Wesens der Erfindung angeführten Bereich.

Beispiel 1.

Der von der Schale getrennten Baumwollsamenkern mit einem Wassergehalt von 9,0% wird bis zu einem Zustand zerkleinert, bei dem 70% der Teilchen auf dem Sieb mit Öffnungen von 1 mm Durchmesser zurückbleiben. Dann wird das zerkleinerte

009843/1620

BAD ORIGINAL

Gut ohne zusätzliche Befeuchtung oder Dämpfung bis zu einem Wassergehalt von 8% gebracht, bei einer Temperatur von  $80^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$  erhitzt und auf Schneckenpressen gepreßt.

Das dabei anfallende Vorpressöl enthält 1-2% Gossypol (statt 0,10 - 0,30% in dem nach den bekannten Verfahren gewonnenen Öl) und 0,8-1,2% Phosphatide (statt 1,4-1,75%).

Das Vorpressöl behandelt man unter Rühren mit der Anthranilsäure (trocken oder in Form einer Suspension im Öl) in einer Menge von 0,53%, bezogen auf die 100%ige Säure je 1,0% des darin enthaltenen Gossypols bei einer Temperatur von  $85 \pm 5^{\circ}\text{C}$  bei  $5^{\circ}\text{C}$ . Das behandelte Öl hält man unter diesen Bedingungen bis zur Ausbildung des Niederschlages von Gossypolanthranilat während 6 Stunden, kühlt ab und trennt den Niederschlag nach den bekannten Verfahren (Filtration, Zentrifugieren oder Separieren). In der Tabelle 1 wird die qualitative Charakteristik des Öls vor und nach dem Extrahieren des Gossypols mit Hilfe der Anthranilsäure angeführt.

Tabelle 1

Kennwerte	Ausgangsöl	Öl nach dem Extrahieren von Gossypol durch die Anthranilsäure
1	2	3
Gossypolgehalt, in %	1,7-1,8	0,2 - 0,25 <sup>x)</sup>
Säurezahl in mg KOH	3,3-4,0	2,0 - 3,0
	009843 / 1620	

1	2	3
Farbe in einer Schicht		
von 1 cm in Rot bei		
35 Gelb	25-36	8 - 10
Gehalt an Phosphatiden 0,8 - 1,2		0,1 - 0,3

x) Im Öl nach der Behandlung mit die Anthranilsäure wird das Gossypol in dem an die Anthranilsäure gebundenen Zustand in Form von Gossypolanthranilat nachgewiesen.

Wie aus den in der Tabelle 1 enthaltenen Angaben zu ersehen ist, sinkt der Gehalt an Phosphatiden im Vorpreßöl, das mit der Anthranilsäure nach dem beschriebenen Verfahren behandelt wurde, auf 0,1 - 0,3% infolge deren Entfernung mit dem Niederschlag von Gossypolanthranilat (60-70% der Phosphatide werden in Form des Produktes der Umsetzung der Anthranilsäure mit den monosubstituierten Gossyposphatiden und 20-30% im sorbierten Zustand herausgeleitet). Die sorbierten Phosphatide gehen in Lösungen von Öl in Benzin beim Entfetten des Niederschlages von Gossypolanthranilat. Dabei nimmt die Menge der Phosphatide in den Lösungen von Öl vor deren Behandlung mit Wasser zu.

Nach der Trennung des Niederschlages von Gossypolanthranilat unterzieht man das Öl der alkalischen Raffination nach

009843/1620

BAD ORIGINAL

einem der bekannten Verfahren.

Die alkalische Raffination eines solchen Öls wird bedeutend erleichtert, die Ausbeute an Öl steigt um 1,5-2,5%, während die Farbigkeit auf 4-5 Rot Bei 35 Gelb in einer Schicht von 13,0 cm sinkt (nach der Methodik AOCS Amer. Oil Chemist's Soc.).

Der Vorpreßkuchen, der nach dem obenbeschriebenen Verfahren erhalten wurde, wird bis zu einem Zustand zerkleinert, bei dem sämtliche zerkleinerten Teilchen durch einen Sieb mit Öffnungen von 12 mm Durchmesser hindurchgehen, wobei höchstens 4% Teilchen enthalten sind, die durch einen Sieb mit Öffnungen von 1 mm Durchmesser hindurchgehen. Außerdem kann aus dem erhaltenen Ölkuchen eine beständige Flocke nach einem der bekannten Verfahren bereitet werden.

Aus dem Grieß oder Flocke extrahiert man nach den bekannten Verfahren Öl und das zurückgebliebene Gossypol durch das Extraktionsbenzin und erhält im Ergebnis Schrot mit einem Gehalt an gebundenem Gossypol von 0,2 bis 0,4% und dem an freiem von höchstens 0,01%.

Die Öllösung, die 60% Öl enthält, behandelt man bei einer Temperatur von  $80^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$  unter Rühren mit Anthranilsäure in einer Menge von 0,53% je 1,0% des in der Öllösung enthaltenen Gossypols und hält bis zur Ausbildung eines Niederschlags von Gossypolanthranilat (während 2 Stunden). Dann wird die Lösung von Öl in Benzin abgekühlt und nach einem der bekannten Verfahren der Niederschlag abgetrennt. Unter diesen

Bedingungen werden 80-95% Gossypol von dessen Gehalt in der Ausgangsöllösung herausgeleitet.

Das Gossypolanthranilat, das aus dem Öl oder dessen Lösung extrahiert wurde und von 30 bis 60% Öl enthält, wird mit Benzin nach einem der bekannten Verfahren entfettet.

Dabei werden in den Produktionszyklus von 1,5 bis 3,0% Lipide zurückgeleitet, die durch den Anthranilatniederschlag sorbiert wurden.

Die Ausbeute an entfetteten Anthranilat beträgt von 1 bis 2%, bezogen auf das Gewicht des Öls.

Die nach der Entfernung des Gossypolanthranilats erhaltene Öllösung in Benzin wird der Grundöllösung nach der Entfernung von Gossypol aus der letzteren zugegeben. Das erhaltene Gemisch behandelt man mit Wasser in einer Menge von 3% und trennt die entstandenen Flocken der Phosphatide. Die Lösung von Öl in Benzin wird raffiniert und das Lösungsmittel abdestilliert.

Durch das Extrahieren des Gossypols, der Phosphatide und die Verwendung der Raffination von Öl steigt die Ausbeute an Raffinat um 4-5%, während die Farbigkeit um 2-4 Rot gegenüber den Ergebnissen sinkt, die bei der konventionellen in der UdSSR eingesetzten alkalischen Raffination von Extraktionsöl erhalten werden. Es wird auch das Gossypol aus den Soapstock-Lipiden entfernt.

Die entgossypolierten Phosphatide und entgossypolierten Soapstock-Lipide führt man in das Schrot in einer Menge ein,

die einen Gehalt des Schrotes an Lipiden 4-5% gewährleisten, entfernt dann das Lösungsmittel aus dem Schrot nach einem der bekannten Verfahren.

Die nachstehende Tabelle 2 enthält eine Vergleichsgegenüberstellung der Qualität des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Schrots und des nach den üblichen Verfahren hergestellten Schrots.

Tabelle 2

Kennwerte	<u>Schrot, erhalten nach dem erfindungsgemä- bestehenden ßen Verfahren, %</u>	<u>Verfahren, %</u>
Wassergehalt	7,2 - 9,0	8,0 - 9,0
Gehalt an freiem Gossypol	Spuren - 0,010	0,010-0,020
Gehalt an gebundenem Gossypol	0,20 - 0,40	0,80 - 1,00
Gehalt an alkalilöslichen Eiweißstoffen zum Gesamt- prozent	65 - 75	60 - 65
Gehalt an freien Lipiden	3,5 - 3,8	0,7 - 0,8
Gehalt an gebundenen Lipiden	0,4 - 0,2	0,6 - 0,5
Gesamtgehalt an Lipiden	4,0	1,3

In dem Falle, wenn die bei der Extraktion von Ölkuchen erhaltenen Lösung von Öl in Benzin mit der Anthranilsäure und Wasser nicht behandelt wird, wird der Prozeß der Herstellung von raffiniertem Vorpreßöl nach dem obenbeschriebenen Beispiel

durchgeführt, während die Öllösung einer alkalischen Raffination mit wässriger Alkalilösung mit einer Konzentration von 150 bis 500 g je 1 l in einer Menge von 5 bis 12 kg Alkali je Tonne Öl in Abhängigkeit von dessen Säurezahl unterzogen wird. Die Raffination wird nach kontinuierlichem Verfahren bei einer Temperatur von 55-65°C durchgeführt unter anschließendem Stehenlassen während 1 Stunde, Bewässerung des erhaltenen Gemisches und Trennen der Soapstock-Lipide von der Lösung des raffinierten Öls nach einem der bekannten Verfahren durchgeführt.

Durch die alkalische Raffination der Öllösung unter den ebengenannten Bedingungen erhält man eine Lösung des raffinierten Öls mit einer Farbigkeit, bezogen auf das Öl von 7 bis 10 Rot bei 35 Gelb in einer Schicht von 13,5 cm, mit einer Säurezahl von 0,1 bis 0,25 mg KOH, mit einem Bodensatz in einer Menge von 0,02 bis 0,08% und ohne Spuren von Seife. Aus der erhaltenen Lösung entfernt man das Lösungsmittel nach einem der bekannten Verfahren.

Das raffinierte Extraktionsöl ist nach der Entfernung des Lösungsmittels aus der Lösung durch einen Flammpunkt von 235 bis 245°C, durch einen Gehalt an Bodensatz von 0,02 bis 0,1% und einen Wassergehalt von 0,2 bis 0,4% gekennzeichnet. Das erhaltene Öl wird bis zu einem Wassergehalt von 0,02 bis 0,1% unter Vakuum getrocknet und filtriert.

Die Durchführung des Prozesses unter den genannten Bedingungen gewährleistet die Herstellung von Öl, das durch

folgende Kennzahlen gekennzeichnet wird: Farbigkeit von 6 bis 9 Rot bei 35 Gelb in einer Schicht von 13,5 cm, Säurezahl von 0,1 bis 0,3 mg KOH, Wassergehalt von 0,02 bis 0,09%.

Aus den erhaltenen Soapstock-Lipiden, die durch einen Gehalt an Neutralfett von 1,5 bis 15% bei einem Gesamtgehalt an Fett von 40-50% und einem Gehalt an Benzin von 6 bis 15% gekennzeichnet wird, wird Benzin nach einem der bekannten Verfahren entfernt. Die entgossypolierten Soapstock - Lipide, die durch einen Endgehalt an Benzin von etwa 0,5, eine Fettsäure - Zusammensetzung, die der Fettsäure-Zusammensetzung von Baumwollsaatöl nahe ist sowie durch einen erhöhten Gehalt an Phosphatiden und Tokopherolen gekennzeichnet werden, werden bis zu einem Wassergehalt von 55-65% bewässert und mit dem Schrot gemischt. Die Menge der in das Schrot eingeführten Soapstock-Lipide beträgt 3-5%.

#### Beispiel 2.

Der von der Schale getrennten Baumwollsamenkern mit einem Wassergehalt von 9% wird zerkleinert. Dann befeuchtet man diesen bis zu einem Wassergehalt von 15%, hält bis zu Quellen der Gossypoldrüsen bei einer Temperatur, die  $35^{\circ}\text{C}$  nicht übersteigt, und strukturiert ohne Pressen von Öl unter Erhalten einer Flocke von 0,1-0,2 mm Dicke. Die erhaltene Flocke wird bei einer Temperatur von  $50 \pm 5^{\circ}\text{C}$  bis zu einem Wassergehalt von 8-9% angetrocknet, dann extrahiert, indem man in den ersten Stufen der Extraktion konzentrierte Lösungen von Öl in Benzin verwendet, die mindestens 30% enthalten. Der Prozeß

wird in einem mehrstufigen Extraktionsapparat durchgeführt, dabei gewinnt man Benzinlösungen von Öl, das bis zu 2% Gossypol beträgt.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Schrot beträgt der Gehalt an gebundemem Gossypol höchstens 0,4% und der an freiem Gossypol 0,01%. Die erhaltene Lösung von Öl in Benzin unterzieht man einer weiteren Behandlung, die der im Beispiel 1 (Variante 1) beschriebenen Behandlung von Benzinlösung analog ist.

Patentanwälte  
**ZELLENTIN u. LUYKEN**  
 8000 München 22  
 Zweibrückenstr. 6

3. April 1969  
 P 21 350

Patentanspruch

Verfahren zur Gewinnung von Baumwollsaatöl durch Entschälen, Zerkleinern, Erhitzen, Auspressen und/oder Extraktion der Kerne und Rückstände, dadurch gekennzeichnet, daß man die entschälten Kerne mit einem Wassergehalt von 5 bis 10%

- (A) entweder (a) zerkleinert,
- (b) unter Aufrechterhalten eines Wassergehalts von 6 bis 9% bei 60 bis 90°C erhitzt,
- (c) das Öl auspreßt und
- (d) die Preßrückstände mit Benzin oder Hexan extrahiert,
- (A') oder (a') die Kerne befeuchtet,
- (b') bei höchstens 35°C bis zum Aufquellen der Gossypoldrüsen erwärmt, dann
- (c') zerkleinert und
- (d') die ohne Pressen strukturierten und angetrockneten Kerne mit Benzin oder Hexan extrahiert,

...2

009843/1620

(B) hierauf das Rohöl und die Extrakte mit 0,4 bis 0,6% (berechnet auf Gossypolgehalt) einer aromatischen Aminosäure bei 60 bis 90°C bis zum Unlöslichwerden von mindestens 80% des vorliegenden Gossypols behandelt,

(C) aus den abgetrennten Gossypolniederschlägen die Ölreste mit Benzin oder Hexan extrahiert und

(D) aus den entölten Niederschlägen das Extraktionsmittel entfernt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**